

**COMPOSITE MATERIAL COMPOSITION, AND MOLDED CURED ARTICLE
OBTAINED BY CROSSLINKING THE SAME****Publication number:** JP2003213067**Publication date:** 2003-07-30**Inventor:** TAKEUCHI TAKESHI; SHIMOBÉ YASUO; SHIBAHARA
SUMIO**Applicant:** SUMITOMO BAKELITE CO**Classification:**

- international: G02B1/04; C08F20/20; C08J5/00; C08K3/36;
C08K5/17; C08K5/5419; C08K5/5425; C08L33/06;
G09F9/30; G11B7/24; G11B7/253; H05B33/02;
G02B1/04; C08F20/00; C08J5/00; C08K3/00;
C08K5/00; C08L33/00; G09F9/30; G11B7/24;
H05B33/02; (IPC1-7): C08L33/06; C08F20/20;
C08J5/00; C08K3/36; C08K5/17; C08K5/5419;
C08K5/5425; G02B1/04; G09F9/30; G11B7/24;
H05B33/02

- european:**Application number:** JP20020018134 20020128**Priority number(s):** JP20020018134 20020128

Report a data error here

Abstract of JP2003213067

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass-substituting optical material which has an excellent low linear expansion coefficient, transparency and heat resistance and can suitably be used for transparent plates, optical lenses, optical disk substrates, plastic substrates for liquid crystal display elements, substrates for color filters, plastic substrates for organic EL display elements, solar battery substrates, touch panels, optical elements, optical wave guides, LED-sealing materials, and the like. **SOLUTION:** This composite material composition comprises (a) a (meth) acrylate having two or more functional groups and (b) silica fine particles having an average particle diameter of 1 to 100 nm, and a molded cured article obtained by crosslinking the composite material composition. **COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-213067

(P2003-213067A)

(43)公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	3 K 0 0 7
C 0 8 F 20/20		C 0 8 F 20/20	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Y	C 0 8 J 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	4 J 1 0 0
5/17		5/17	5 C 0 9 4
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-18134(P2002-18134)

(22)出願日 平成14年1月28日(2002.1.28)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 竹内 健

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72)発明者 下邊 安雄

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72)発明者 柴原 澄夫

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合体組成物、及びこれを架橋させてなる成形硬化物

(57)【要約】

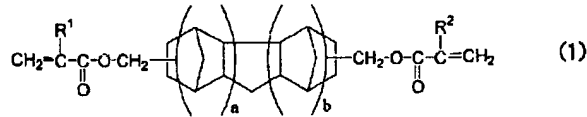
【課題】透明板、光学レンズ、光ディスク基板、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等に好適に用いることができる低線膨張係数で透明性や耐熱性に優れたガラス代替の光学材料を提供する。

【解決手段】 2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)、平均粒子径が1~100nmであるシリカ微粒子(b)を含む複合体組成物およびこれを架橋させてなる成形硬化物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂環式構造を有し、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)、平均粒子径が1～100nmであるシリカ微粒子(b)を含む複合体組成物。

【請求項2】 脂環式構造を有し、2つ以上の官能基を



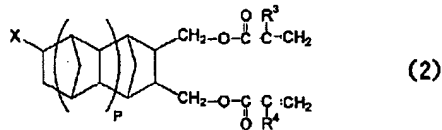
(式(1)中、R¹及びR²は、互いに異なっても良く、水素原子又はメチル基を示す。aは1又は2を示

有する(メタ)アクリレート(a)が下式(1)及び(2)より選ばれた少なくとも1種以上の(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1記載の複合体組成物。

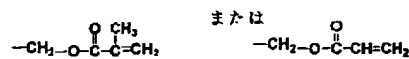
【化1】

し、bは0又は1を示す。)

【化2】



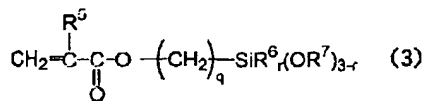
(一般式(2)中、Xは、H、-CH₃、-CH₂OH、NH₂、



R³及びR⁴は、Hまたは-CH₃、Pは0または1である。)

【請求項3】 脂環式構造を有し、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)、平均粒子径が1～100nmであるシリカ微粒子(b)と下式(3)に示されるシラン化合物(c)、脂環式構造を有するシラン化合物(d)、3級アミン化合物(e)のうち(c)～(e)より選ばれた少なくとも1種以上を含む請求項1また2記載の複合体組成物。

【化3】



(式(3)中、R⁵は水素原子又はメチル基を表し、R⁶は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、R⁷は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素残基を表し、qは1～6の整数、rは0～2の整数を表す。)

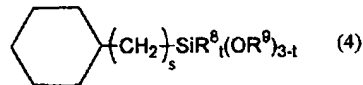
【請求項4】 脂環式構造を有し、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)、平均粒径が1～100nmであるシリカ微粒子(b)、式(3)に示されるシラン化合物(c)、3級アミン化合物(e)を含んでなる複合体組成物。

【請求項5】 式(3)で示されるシラン化合物が、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシランから選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項3または4記載の複

体組成物。

【請求項6】 脂環式構造を有するシラン化合物(d)が、下式(4)に示されるシラン化合物であることを特徴とする請求項3記載の複合体組成物。

【化4】



(式(4)中、R⁸は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、R⁹は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素残基を表し、sは0～6の整数、tは0～2の整数を表す。)

【請求項7】 式(4)で示されるシラン化合物が、シクロヘキシルジメチルメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルジエチルメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシランから選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項6記載の複合体組成物。

【請求項8】 3級アミン化合物が、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項3～7のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項9】 シリカ微粒子の含有量が30～90重量%であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載の複合体組成物を架橋させてなる成形硬化物

【請求項11】 請求項1～9記載のいずれか1項に記

載の複合体組成物を活性エネルギー線で架橋させてなる成形硬化物

【請求項12】 30～230℃の平均線膨張係数が60ppm以下であることを特徴とする請求項10または11に記載の成形硬化物。

【請求項13】 30～230℃の平均線膨張係数が50ppm以下であることを特徴とする請求項10または11に記載の成形硬化物。

【請求項14】 30～230℃の平均線膨張係数が40ppm以下であることを特徴とする請求項10または11に記載の成形硬化物。

【請求項15】 周波数1Hzで測定したときの30℃の貯蔵弾性率が 5×10^9 Pa以上であることを特徴とする請求項10～14のいずれか1項に記載の成形硬化物。

【請求項16】 周波数1Hzで測定したときの250℃の貯蔵弾性率が 1.5×10^9 Pa以上であり、周波数1Hzで測定したときの30～230℃の損失正接 $\tan \delta$ の変化量が0.03以下であることを特徴とする請求項10～15のいずれか1項に記載の成形硬化物。

【請求項17】 波長500nmの光線透過率が85%以上であることを特徴とする請求項10～16のいずれか1項に記載の成形硬化物。

【請求項18】 視野角50°以内でのリターデーション値が20nm以下であることを特徴とする請求項10～17のいずれか1項に記載の成形硬化物。

【請求項19】 成形硬化物が厚み50～2000μmのシート状に成形されてなることを特徴とする請求項10～18のいずれか1項に記載の成形硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低線膨張係数で透明性や耐熱性に優れたガラス代替用複合体組成物および該複合体組成物を架橋させた成形硬化物に関するものであり、例えば、透明板、光学レンズ、光ディスク基板、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等に好適に利用できる。

【0002】

【従来の技術】一般に、液晶表示素子用基板、カラーフィルター基板、有機EL表示素子用基板、太陽電池用基板等としては、ガラス板が多く用いられている。しかし、割れ易い、曲げられない、比重が大きく軽量化に不向き等の問題から、近年、ガラス板の代わりにプラスチック素材を用いる試みが数多く行われるようになってきた。例えば、特開平10-77321号公報には、非晶質熱可塑性樹脂と活性エネルギー線により硬化可能なビス(メタ)アクリレートとよりなる樹脂組成物を活性エネルギー線により硬化させてなる部材が液晶基板などの

ガラス基板に代えて好適に利用できることが記載されている。しかしながら、この公報で示されている部材を初め従来のガラス代替用プラスチック材料は、線膨張係数が大きいと、例えばアクティブマトリックス表示素子基板ではその製造工程において反りやアルミ配線の断線などの問題が生じ、適用が困難であった。

【0003】線膨張係数を低減する方法としては、一般に、樹脂中に無機フィラーを添加する方法や基板に無機膜を積層する等の方法がある。しかし、樹脂中に無機フィラーを添加した場合、その透明性が著しく損なわれる、表面平滑性が失われる、分散性が悪いために基板内に不均一性が生じ割れやすくなる等の問題があった。また、無機膜を積層した場合には、樹脂との密着性が悪い、線膨張係数の差が大きい等の理由から、剥離、割れ等が発生する問題があった。

【0004】特開平5-209027号、特開平10-231339号、特開平10-298252号各公報には、シラン化合物を用いて、コロイダルシリカをメチルメタクリレート等のラジカル重合性ビニル化合物中に均一分散した透明性と剛性に優れた硬化性組成物が記載されている。しかしながら、これらのものは、主にハードコート用に設計されたものであり、表示素子用基板などのガラス代替用に適用できるものではなかった。また、製造法において、シラン化合物とコロイダルシリカを加水分解縮合させシリカ系縮重合体を得る工程を必要とし、この段階で、コロイダルシリカ同士が凝集し結合してしまい、粘度が大幅に上昇してしまう、透明性が悪化する等の問題が発生する可能性があった。

【0005】

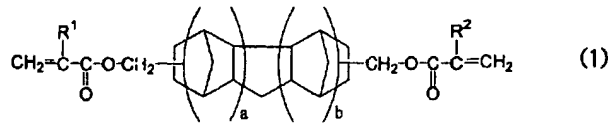
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、特定の(メタ)アクリレートに特定の平均粒子径を有するシリカ微粒子を含む複合体組成物を架橋し、必要に応じて熱処理することにより、透明板、光学レンズ、光ディスク基板、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等に好適に用いることができる低線膨張係数で透明性や耐熱性に優れた成形硬化物が得られることを見出した。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、
(1) 脂環式構造を有し、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)、平均粒子径が1～100nmであるシリカ微粒子(b)を含む複合体組成物、
(2) 脂環式構造を有し、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)が下式(1)及び(2)より選ばれた少なくとも1種以上の(メタ)アクリレートであることを特徴とする(1)記載の複合体組成物、

【0007】

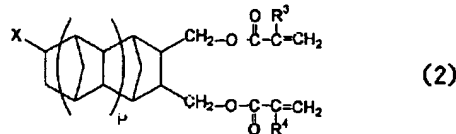
【化5】



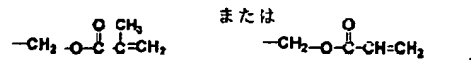
(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なっていても良く、水素原子又はメチル基を示す。 a は1又は2を示し、 b は0又は1を示す。)

【0008】

【化6】



(一般式(2)中、 X は、 H 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 NH_2 、

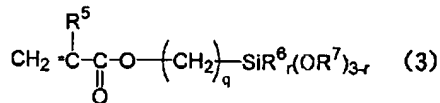


R^3 及び R^4 は、 H または $-\text{CH}_3$ 、 P は0または1である。)

【0009】(3) 脂環式構造を有し、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)、平均粒子径が1~100nmであるシリカ微粒子(b)と下式(3)に示されるシラン化合物(c)、脂環式構造を有するシラン化合物(d)、3級アミン化合物(e)のうち(c)~(e)より選ばれた少なくとも1種以上を含む(1)また(2)記載の複合体組成物。

【0010】

【化7】



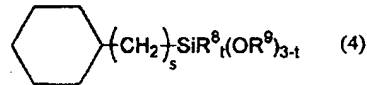
(式(3)中、 R^5 は水素原子又はメチル基を表し、 R^6 は炭素数1~3のアルキル基又はフェニル基、 R^7 は水素原子又は炭素数1~10の炭化水素残基を表し、 q は1~6の整数、 r は0~2の整数を表す。)

(4) 脂環式構造を有し、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)、平均粒径が1~100nmであるシリカ微粒子(b)、式(3)に示されるシラン化合物(c)、3級アミン化合物(e)を含んでなる複合体組成物、(5) 式(3)で示されるシラン化合物が、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシランから選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする(3)または(4)の複合体組成物。

【0011】(6) 脂環式構造を有するシラン化合物(d)が、下式(4)に示されるシラン化合物であるこ

とを特徴とする(3)記載の複合体組成物、

【化8】



(式(4)中、 R^8 は炭素数1~3のアルキル基又はフェニル基、 R^9 は水素原子又は炭素数1~10の炭化水素残基を表し、 s は0~6の整数、 t は0~2の整数を表す。)

(7) 式(4)で示されるシラン化合物が、シクロヘキシルジメチルメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルジエチルメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシランから選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする(6)記載の複合体組成物、(8) 3級アミン化合物が、 N 、 N -ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートであることを特徴とする(3)~(7)のいずれか1項に記載の複合体組成物、(9) シリカ微粒子の含有量が30~90重量%であることを特徴とする(1)~(8)のいずれか1項に記載の複合体組成物、(10) (1)~(9)のいずれか1項に記載の複合体組成物を架橋させてなる成形硬化物、(11) (1)~(9)のいずれか1項に記載の複合体組成物を活性エネルギー線で架橋させてなる成形硬化物、(12) 30~230℃の平均線膨張係数が60ppm以下であることを特徴とする(10)または(11)に記載の成形硬化物、(13) 30~230℃の平均線膨張係数が50ppm以下であることを特徴とする(10)または(11)に記載の成形硬化物、(14) 30~230℃の平均線膨張係数が40ppm以下であることを特徴とする(10)または(11)に記載の成形硬化物、(15) 周波数1Hzで測

定したときの30℃の貯蔵弾性率が 5×10^9 Pa以上であることを特徴とする(10)～(14)のいずれか1項に記載の成形硬化物、(16) 周波数1 Hzで測定したときの250℃の貯蔵弾性率が 1.5×10^9 Pa以上であり、周波数1 Hzで測定したときの30～230℃の損失正接 $\tan \delta$ の変化量が0.03以下であることを特徴とする(10)～(15)のいずれか1項に記載の成形硬化物、(17) 波長500 nmの光線透過率が85%以上であることを特徴とする(10)～(16)のいずれか1項に記載の成形硬化物、(18)

視野角50°以内でのリターデーション値が20 nm以下であることを特徴とする(10)～(17)のいずれか1項に記載の成形硬化物、(19) 成形硬化物が厚

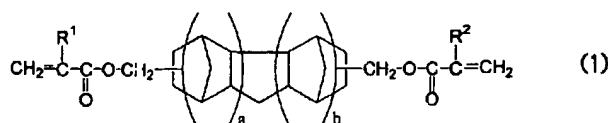
み50～2000 μ mのシート状に成形されてなることを特徴とする(10)～(18)のいずれか1項に記載の成形硬化物、である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる脂環式構造を有し、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレートとしては、脂環式構造を含む2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレートであれば特に制限されないが、耐熱性や透明性の点から式(1)及び(2)より選ばれた少なくとも1種以上の(メタ)アクリレートが好ましい。

【0013】

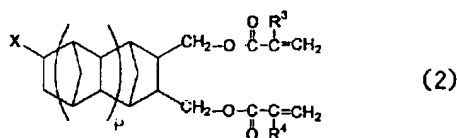
【化9】



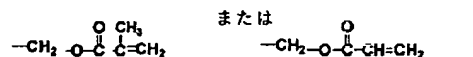
(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、互いに異なっていても良く、水素原子又はメチル基を示す。aは1又は2を示し、bは0又は1を示す。)

【0014】

【化10】



(一般式(2)中、Xは、H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 NH_2 、



R^3 及び R^4 は、Hまたは $-\text{CH}_3$ 、Pは0または1である。)

【0015】式(1)、式(2)で示される(メタ)アクリレートの中でも、反応性、熱安定性の面から、式(1)、式(2)より選ばれた少なくとも1種のアクリレートが好ましく、さらに好ましくは、一般式(1)において、 R^1 、 R^2 が水素で、aが1、bが0である構造を持つジシクロペンタジエニルアクリレート、一般式(2)において、Xが $-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 R^3 、 R^4 が水素で、pが1である構造を持つパーヒドロ-1,4;5,8-ジメタノナフタレン-2,3,7-(オキシメチル)トリアクリレート、X、 R^3 、 R^4 がすべて水素で、pが0または1である構造を持つアクリレートより選ばれた少なくとも1種以上のアクリレートであり、粘度等の点を考慮すると、最も好ましくは、X、 R^3 、 R^4 がすべて水素で、pが0である構造を持つノルボルナンジメチロールジアクリレートである。式(2)で示される(メタ)アクリレートは、特開平5-70523で示される公知の方法で得ることができる。【0016】本発明で用いられる2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート中には、柔軟性を付与する等

の目的で、要求される特性を極端に損なうことのない範囲で、単官能(メタ)アクリレートを含有させることができる。

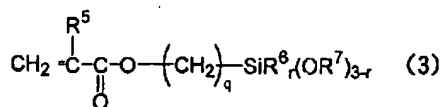
【0017】本発明で用いられる平均粒子径が1～100 nmであるシリカ微粒子(b)とは、ケイ素を含有する金属酸化物でかつ平均粒子径が1～100 nmの範囲のものであれば、特に制限されるものではない。シリカ微粒子としては、乾燥された粉末状のシリカ微粒子、有機溶媒に分散されたコロイダルシリカ(シリカゾル)を使用することができる。分散性の点で、有機溶媒に分散されたコロイダルシリカ(シリカゾル)を用いることが好ましい。有機溶媒に分散されたコロイダルシリカ(シリカゾル)を用いる場合の有機溶媒としては、複合体組成物中に使用する有機成分が溶解するものを用いることが好ましく、例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類が挙げられる。脱溶媒のしやすさから、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、n-プロピルアルコール等のアルコール系、メチルエチルケトン、メチルイソブチ

ルケトン等のケトン系の有機溶媒に分散されたコロイダルシリカ、シリカゾル、シリカ微粒子を用いることが好ましく、さらに好ましくは、イソプロピルアルコールに分散されたコロイダルシリカである。特に、イソプロピルアルコールに分散されたコロイダルシリカを用い単場合は、脱溶媒後の粘度が他の溶剤系に比べて低く、粘度が低い複合体組成物を安定して作製するのに適している。これらの有機溶媒に分散されたコロイダルシリカ（シリカゾル）、シリカ微粒子は、要求される特性を極端に損なうことのない範囲で、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等のカップリング剤で表面処理されたものであっても良く、有機溶媒に分散させるために、界面活性剤等の分散剤を使用しているものでも良い。

【0018】シリカ微粒子の平均粒径は、1～100nmが好ましく、透明性と流動性とのバランスの点で、さらに好ましくは1～50nm、より好ましくは5～50nm、最も好ましくは5～40nmである。1nm未満であれば、作製した複合体組成物の粘度が極端に増大するため、シリカ微粒子の充填量が制限されるとともに分散性が悪化し、十分な透明性、線膨張係数を得ることができない。また、100nmを越えると透明性が著しく悪化する恐れがあるので好ましくない。波長400～500nmの光線透過率を低下させないために、1次粒径が200nm以上のシリカ微粒子が5%以下の割合で存在するシリカ微粒子を用いることが好ましく、その割合が0%であることがより好ましい。シリカ微粒子の充填量を上げるために、平均粒径が異なるシリカ微粒子を混合して用いても良い。また、シリカ微粒子として、特開平7-48117に示されるような多孔質シリカゾルや、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛等とケイ素の複合金属酸化物を用いても良い。複合体組成物中のシリカ微粒子の含有量は30～90重量%が好ましく、線膨張係数と軽量化のバランスの点で、さらに好ましくは、40～80重量%、より好ましくは、50～80重量%、最も好ましくは、50～70重量%である。この範囲であれば、流動性、分散性が良好であるため、製造が容易であり、十分な強度、低い線膨張係数を持つシートを製造することができる。本発明で用いられる式(3)に示されるシラン化合物(c)は、複合体組成物の粘度を低減させ、シリカ微粒子の分散安定性を向上するために用いられるものである。

【0019】

【化11】



(式(3)中、R⁵は水素原子又はメチル基を表し、R⁶は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、R⁷は水

素原子又は炭素数1～10の炭化水素残基を表し、qは1～6の整数、rは0～2の整数を表す。)

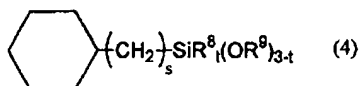
【0020】例えば、γ-アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。複合体組成物の流動性の低減、熱安定性の点で、γ-アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましく、さらに好ましくは、γ-アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランを用いることが好ましい。また、これらは、併用して用いることができる。

【0021】複合体組成物中の樹脂にアクリレートを多く含有する場合は、アクリル基を含有する式(3)に示されるシラン化合物、メタクリレートを多く含有する場合は、メタクリル基を含有する式(3)に示されるシラン化合物を用いることが好ましい。2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)と式(3)に示されるシラン化合物(c)の配合比は、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)100重量部に対し、式(3)に示されるシラン化合物(c)が0～100重量部であることが好ましく、複合体組成物の粘度、複合体組成物中のシリカ微粒子分散安定性、その他、液晶表示素子用基板に要求される耐溶剤性、耐液晶性、耐熱性の点で、さらに好ましくは、10～50重量部であり、最も好ましくは、10～30重量部である。本発明で用いられる脂環式構造を有するシラン化合物(d)

は、複合体組成物の粘度を低減させ、シリカ微粒子の分散安定性を向上すると同時に、液晶表示素子用基板に要求される吸水率を低くするために用いられるもので、脂環式構造を有するものであれば特に制限されるものではないが、中でも式(4)に示されるシラン化合物(d)が好ましい。

【0022】

【化12】



(式(4)中、R⁸は炭素数1〜3のアルキル基又はフェニル基、R⁹は水素原子又は炭素数1〜10の炭化水素残基を表し、sは0〜6の整数、tは0〜2の整数を表す。)

例えば、式(4)で示されるシラン化合物が、シクロヘキシルジメチルメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルジエチルメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルジメチルエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルジエチルエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン等が挙げられる。複合体組成物の流動性の低減、熱安定性の点で、シクロヘキシルジメチルメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルジエチルメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシランが好ましく、さらに好ましくは、シクロヘキシルジメチルメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルジエチルメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシランを用いることが好ましい。また、これらは、併用して用いることができる。2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート

(a)と式(4)に示されるシラン化合物(d)の配合比は、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)100重量部に対し、式(4)に示されるシラン化合物(d)が0〜100重量部であることが好ましく、複合体組成物の粘度、複合体組成物中のシリカ微粒子分散安定性、その他、液晶表示素子用基板に要求される耐溶性、耐液晶性、耐熱性の点で、さらに好ましくは、10〜50重量部であり、最も好ましくは、10〜30重量部である。本発明で用いられる3級アミン化合物(e)は、高温での熱処理や高温での使用時に着色し光線透過率が低下することを防ぐために用いられるものであり、3級アミン化合物であれば、特に制限されるものではないが、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等の4-(N,N-ジメチルアミノ)安息香酸アルキルエステル、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチル

ルアミノエチルメタクリレート等が例示される。中でも、高温時にガス発生を要因とならないために、3級アミンを含有するアクリレート、メタクリレートを用いることが好ましい。中でも、高温に加熱してもほとんど着色させないで光線透過率の低下を防ぐと共に、高温時のガス発生要因となる可能性を少なくするためには、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートを用いることが好ましい。複合体組成物中の樹脂にアクリレートを多く含有する場合は、3級アミンを含有するアクリレートを、メタクリレートを多く含有する場合は、3級アミンを含有するメタクリレートを用いることが好ましい。

【0023】また、3級アミン化合物(e)の配合比は、式(3)に示されるシラン化合物(c)を併用しない場合、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)100重量部に対し、3級アミン化合物(e)が0.001〜1重量部が好ましく、着色性、反応性、コストの点で、さらに好ましくは、0.01〜0.5重量部であり、最も好ましくは0.05〜0.2重量部である。式(3)に示されるシラン化合物(c)を併用する場合は、2つ以上の官能基を有する(メタ)アクリレート(a)と式(3)に示されるシラン化合物(c)の合計量100重量部に対し、3級アミン化合物(e)が0.001〜1重量部が好ましく、着色性、反応性、コストの点で、さらに好ましくは、0.01〜0.5重量部であり、最も好ましくは0.05〜0.2重量部である。

【0024】本発明で作製される複合体組成物中には、複合体組成物作製時に重合反応が進行し、粘度が上昇することを防ぐ目的で、重合禁止剤を含有させても良い。本発明で作製される複合体組成物中には、吸水率を低減させる目的で、トリメチルメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等の疎水化処理剤を含有させても良い。本発明の複合体組成物中には、必要に応じて、透明性、耐溶性、耐液晶性、耐熱性等の特性を損なわない範囲で、熱可塑性又は熱硬化性のオリゴマーやポリマーを併用することができる。この場合、吸水性を低減させたり、さらに線膨張係数を低減させる等の目的も兼ねて、脂環式構造やカルド骨格を有するオリゴマーやポリマーを使用することが好ましい。また、本発明の複合体組成物中には、必要に応じて、透明性、耐溶性、耐液晶性、耐熱性等の特性を損なわない範囲で、少量の酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、他の無機フィラー等の充填剤等を含んでいても良い。

【0025】複合体組成物を製造する方法としては、例えば、有機溶媒に分散されたコロイダルシリカ(シリカゾル)とその他の配合物を混合し、必要に応じて、攪拌しながら減圧することにより有機溶媒を除去する方法、有機溶媒に分散されたコロイダルシリカ(シリカゾル)

とその他の配合物を混合し、必要に応じて、脱溶媒した後、キャストし、さらに脱溶媒させる方法、分散能力の高い混合装置を用いて乾燥した粉末状のシリカ微粒子を分散させる方法などが挙げられる。分散能力が高い装置としては、例えば、特殊機化工業（株）製のフィルミックスや種々のビーズミル等が挙げられる。分散能力が高い装置を使用するときは、混合又は混練中に、反応が急速に進まないように、温度が上昇しすぎないように注意する必要がある。複合体組成物を作製するときの、複合体組成物の温度は、30～100℃に保つことが好ましく、脱溶媒スピードとのバランスで、さらに好ましくは40～70℃、最も好ましくは、40～60℃である。温度を上げすぎると、流動性が極端に低下したり、ゲル状になってしまい、シート化できなくなる。また、分散能力が高い装置を使用する場合は、装置の摩耗等による不純物の混入に注意する必要がある。有機溶媒に分散したコロイダルシリカを用いる場合、この有機溶媒を複合体組成物中に残存させても良い。有機溶媒を含有させる場合、熱処理等の後処理工程を設け、最終的にシートから有機溶媒を脱離させればよい。有機溶媒の複合体組成物における含有量は、架橋工程や熱処理等によって揮発成分を除去する工程で、発泡する、シートにうねりが発生する、着色するなどの問題を回避するためには、複合体組成物の0～10重量%が好ましく、さらに好ましくは、0～5重量%であり、最も好ましくは、0～3重量%である。

【0026】本発明の複合体組成物は、架橋することにより、透明板、光学レンズ、光ディスク基板、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等の部材に用いることができる。成形硬化物の成形方法は、目的に応じて種々の方法が適用できる。例えば、透明板、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル等のガラス基板に代えて使用するためには、本発明の複合体組成物をシート状にして架橋することが好ましい。本発明の複合体組成物を、シート化する方法としては、複合体組成物をキャストし、必要に応じて乾燥させる方法、表面平滑性を持つガラス板、プラスチック板、金属板等の間に所望のシート厚さが得られるようにスペーサーを挟み、複合体組成物を挟み込む方法等がある。後者を用いて、活性エネルギー線等で硬化させる場合は、少なくとも1方は、透明なガラス板、プラスチック板を使用する必要がある。

【0027】本発明の複合体組成物を架橋させる方法としては、活性エネルギー線により硬化させる方法、熱をかけて熱重合させる方法等があり、これらを併用することもできる。本発明においては、反応の完結、複合体組成物中に揮発分が残っている場合の揮発分の除去をす

る、リターデーション値を低くする、線膨張係数を低減する等の目的で、活性エネルギー線による硬化及び／又は熱をかけて熱重合させる工程の後に、さらに高温での熱処理を併用することが好ましい。使用する活性エネルギー線としては、紫外線が好ましい。紫外線を発生させるランプとしては、例えば、メタルハライドタイプ、高圧水銀灯ランプ等が挙げられる。

【0028】複合体組成物を紫外線等の活性エネルギー線により硬化させる場合は、複合体組成物中にラジカルを発生する光重合開始剤を含有させることが好ましい。その際に用いる光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドが挙げられる。これらの光重合開始剤は2種以上を併用しても良い。

【0029】光重合開始剤の複合体組成物における含有量は、適度に硬化させる量であればよく、複合体組成物中の（メタ）アクリル基を含有する有機成分100重量部に対し、0.01～2重量部が好ましく、さらに好ましくは、0.02～1重量部であり、最も好ましくは、0.1～0.5重量部である。光重合開始剤の添加量が多すぎると、重合が急激に進行し、複屈折の増大、着色、硬化時の割れ等の問題が発生する。また、少なすぎると組成物を十分に硬化させることができず、架橋後に型に付着して取れない等の問題が発生する。

【0030】複合体組成物を紫外線等の熱をかけて熱重合させる場合は、必要に応じて、複合体組成物中に熱重合開始剤を含有させることができる。その際に用いる熱重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、トールシルパーオキシ（2-エチルヘキサノエート）等が挙げられ、使用量は、複合体組成物中の（メタ）アクリル基を含有する有機成分100重量部に対し、1重量部以下が好ましい。

【0031】活性エネルギー線による硬化及び／又は熱重合による架橋後に高温で熱処理する場合は、その熱処理工程の中に、線膨張係数を低減する等の目的で、窒素雰囲気下又は真空状態で、250℃～300℃、1～24時間の熱処理工程を含ませることが好ましい。

【0032】本発明の成形硬化物を、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等として用いる場合は、30～230℃の平均線膨張係数が60ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50ppm以下、最も好ましくは40ppm以下である。例えば、この成形硬化物をアクティブマトリックス表示素子基板に用いた場合、この上限値を越え

ると、その製造工程において反りやアルミ配線の断線などの問題が生じる恐れがある。

【0033】本発明の成形硬化物を、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等として用いる場合は、周波数1Hzで測定したときの30℃の貯蔵弾性率が 5×10^9 Pa以上であることが好ましく、さらに好ましくは、 7×10^9 Pa以上であり、最も好ましくは、 9×10^9 Pa以上である。周波数1Hzで測定したときの30℃の貯蔵弾性率が 5×10^9 Paを下回ると、例えば、この成形硬化物をアクティブマトリックス表示素子基板に用いた場合、その製造工程において反りやたわみなどの問題が生じる恐れがある。

【0034】本発明の成形硬化物を、透明板、光学レンズ、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等として用いる場合は、周波数1Hzで測定したときの250℃の貯蔵弾性率が 1.5×10^9 Pa以上であり、1Hzで測定したときの損失正接 $\tan \delta$ の変化量が0.03以下であることが好ましく、さらに好ましくは、周波数1Hzで測定したときの250℃の貯蔵弾性率が 2.0×10^9 以上であり、1Hzで測定したときの損失正接 $\tan \delta$ の変化量が0.02以下である。例えば、この成形硬化物をアクティブマトリックス表示素子基板に用いた場合、周波数1Hzで測定したときの250℃の貯蔵弾性率が1.5を下回ると、製造過程でシートが自重によりたわみ易く平坦性に劣ることがあり、損失正接 $\tan \delta$ の変化量が0.03を越えると、シリカ微粒子の分散性が悪い等の理由から、透明性、線膨張係数が悪化する傾向がある。ここで、30～250℃の損失正接 $\tan \delta$ の変化量とは、それぞれ、30～250℃における損失正接 $\tan \delta$ の最大値と最小値の差の絶対値のことをいう。

【0035】本発明の成形硬化物を、透明板、光学レンズ、光ディスク基板、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等として用いる場合は、波長500nmの光線透過率が85%以上であることが好ましく、さらに好ましくは、90%以上である。波長500nmの光線透過率が85%以下の場合は、光を利用する効率が低下するので、光効率が重要な用途には好ましくない。

【0036】本発明の成形硬化物を、透明板、光学レンズ、光ディスク基板、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板等に用いる場合は、視野角50°以内での

リターデーション値が20nm以下であることが好ましく、さらに好ましくは、10nm以下であり、最も好ましくは、5nm以下である。リターデーション値が20nm以下であれば、表示素子基板等に組み込んで、文字又は色等を表示させた場合、特に問題がなく、良好な表示性能が得られる。

【0037】本発明の成形硬化物を、液晶表示素子用プラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル等として用いる場合は、基板の厚さが50～2000 μ mであることが好ましい。基板の厚さがこの範囲内にあれば、平坦性に優れ、ガラス基板と比較して、基板の軽量化を図ることができる。

【0038】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例により詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。まず、表1に示す実施例及び比較例で得られた光学シートの作製手順について説明する。

【0039】① 複合体組成物の作製

(実施例1) ジシクロペンタジエニルジアクリレート(東亜合成(株)製)120重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ[シリカ含量30重量%、平均粒子径10～20nm、商品名スノーテックIPA-ST;日産化学(株)製]400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートを0.1g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約268g除去し、複合体組成物を得た。

【0040】(実施例2) ジシクロペンタジエニルジアクリレート(東亜合成(株)製)100重量部、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン20重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ[シリカ含量30重量%、平均粒子径10～20nm、商品名スノーテックIPA-ST;日産化学(株)製]400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートを0.1g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約274g除去し、複合体組成物を得た。

【0041】(実施例3) ジシクロペンタジエニルジアクリレート(東亜合成(株)製)100重量部、シクロヘ

キシルジエチルメトキシシラン20重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ〔シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20nm、商品名スノーテックIPA-ST；日産化学(株)製〕400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(特開平5-70523号を参考に合成)120重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ〔シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20nm、商品名スノーテックIPA-ST；日産化学(株)製〕400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートを0.1g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約274g除去し、複合体組成物を得た。

【0042】(実施例4)ジシクロペンタジエニルジアクリレート(東亜合成(株)製)75重量部、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン15重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ〔シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20nm、商品名スノーテックIPA-ST；日産化学(株)製〕400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートを0.1g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約270g除去し、複合体組成物を得た。

【0043】(実施例5)ジシクロペンタジエニルジアクリレート(東亜合成(株)製)75重量部、 γ -アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン15重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ〔シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20nm、商品名スノーテックIPA-ST；日産化学(株)製〕400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートを0.1g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約275g除去し、複合体組成物を得た。

【0044】(実施例6)ジシクロペンタジエニルジアクリレート(東亜合成(株)製)75重量部、 γ -アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン9重量部、シクロヘキシルジエチルメトキシシラン6重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ〔シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20nm、商品名スノーテックIPA-ST；日産化学(株)製〕400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。

揮発分を約200g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートを0.1g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約270g除去し、複合体組成物を得た。

【0045】(実施例7)一般式(2)において、Xが $-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 R^3 、 R^4 が水素で、pが1である構造を持つパーヒドロ-1,4,5,8-ジメタノナフタレン-2,3,7-(オキシメチル)トリアクリレート(特開平5-70523号を参考に合成)120重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ〔シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20nm、商品名スノーテックIPA-ST；日産化学(株)製〕400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートを0.1g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約270g除去し、複合体組成物を得た。

【0046】(実施例8)一般式(2)において、Xが $-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 R^3 、 R^4 が水素で、pが1である構造を持つパーヒドロ-1,4,5,8-ジメタノナフタレン-2,3,7-(オキシメチル)トリアクリレート(特開平5-70523号を参考に合成)100重量部、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン20重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ〔シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20nm、商品名スノーテックIPA-ST；日産化学(株)製〕400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートを0.1g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約276g除去し、複合体組成物を得た。

【0047】(実施例9)一般式(2)において、Xが $-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 R^3 、 R^4 が水素で、pが1である構造を持つパーヒドロ-1,4,5,8-ジメタノナフタレン-2,3,7-(オキシメチル)トリアクリレート(特開平5-70523号を参考に合成)75重量部、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン15重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ〔シリカ含量30重量%、平均粒子径10~

20 nm、商品名スノーテックIPA-ST; 日産化学(株)製] 400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200 g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6 g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(0.1 g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約272 g除去し、複合体組成物を得た。

【0048】(実施例10) ジシクロペンタジエニルジアクリレート(東亜合成(株)製) 80重量部、一般式(2)において、Xが $-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 R^3 、 R^4 が水素で、pが1である構造を持つパーヒドロ-1, 4, 5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3, 7-(オキシメチル)トリアクリレート20重量部、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン20重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ[シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20 nm、商品名スノーテックIPA-ST; 日産化学(株)製] 400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200 g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6 g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(0.1 g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約274 g除去し、複合体組成物を得た。

【0049】(実施例11) 一般式(2)において、X、 R^3 、 R^4 がすべて水素で、pが0である構造を持つノルボルナンジメチロールジアクリレート[試作品番TO-2111; 東亜合成(株)製] 75重量部、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン15重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ[シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20 nm、商品名スノーテックIPA-ST; 日産化学(株)製] 400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200 g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.45 g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(0.1 g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約272 g除去し、複合体組成物を得た。

【0050】(実施例12) 一般式(2)において、X、 R^3 、 R^4 がすべて水素で、pが0である構造を持つノルボルナンジメチロールジアクリレート[試作品番TO-2111; 東亜合成(株)製] 50重量部、 γ -ア

クリロキシプロピルメチルジメトキシシラン10重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ[シリカ含量30重量%、平均粒子径20~30 nm、試作品番 スノーテックIPA-ST-M2; 日産化学(株)製] 400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200 g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.3 g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(0.1 g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約274 g除去し、複合体組成物を得た。

【0051】(比較例1) ジシクロペンタジエニルジアクリレート(東亜合成(株)製) 100重量部、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン20重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ[シリカ含量30重量%、平均粒子径110~150 nm] 400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200 g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6 g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(0.1 g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約276 g除去し、複合体組成物を得た。

【0052】(比較例2) ジシクロペンタジエニルジメタクリレート100重量部に、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6 g添加し、溶解させた混合物を複合体組成物の代わりに用いた。

【0053】(比較例3) 一般式(2)において、Xが $-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 R^3 、 R^4 が水素で、pが1である構造を持つパーヒドロ-1, 4, 5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3, 7-(オキシメチル)トリアクリレート(特開平5-70523号を参考に合成) 100重量部、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン20重量部、イソプロピルアルコール分散型コロイダルシリカ[シリカ含量30重量%、平均粒子径110~150 nm] 400重量部を混合し、45℃で攪拌しながら減圧下揮発分を除去した。揮発分を約200 g除去できたところで、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6 g添加し、溶解させ、さらに、3級アミン化合物として、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート(0.1 g添加し、溶解させた後、さらに減圧下揮発分を約276 g除去し、複合体組成物を得た。

【0054】(比較例4)一般式(2)において、Xが $-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 R^3 、 R^4 が水素で、pが1である構造を持つパーヒドロ-1, 4, 5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3, 7-(オキシメチル)トリアクリレート(特開平5-70523号を参考に合成)100重量部に、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させた混合物を複合体組成物の代わりに用いた。

【0055】(比較例5)一般式(2)において、X、 R^3 、 R^4 がすべて水素で、pが0である構造を持つノルボルナンジメチロールジアクリレート[試作品番TO-2111; 東亜合成(株)]100重量部に、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバスペシャリティケミカル製のイルガキュア184)を0.6g添加し、溶解させた混合物を複合体組成物の代わりに用いた。

【0056】②シート化

①で得られた複合体組成物をそれぞれ所定の温度(60~80℃)のオーブンで加熱し、ガラス板上に作成した厚み0.4mmの枠内に注入し、上部よりガラス板をのせ枠内に複合体組成物を充填した。

③架橋

②で得られた、ガラス板に挟んだ複合体組成物に、両面から約500mJ/cm²のUV光を照射して硬化させ、ガラスからシートを剥離した。

④熱処理

③で得られたシートを、それぞれ、真空オーブン中で、約100℃*3時間加熱後、さらに約275℃*3時間加熱し、光学シートを得た。

【0057】以上のようにして作製した光学シートについて、下記に示す評価方法により、各種特性を測定した。

a) 平均線膨張係数

セイコー電子(株)製TMA/SS120C型熱応力歪測定装置を用いて、窒素の存在下、1分間に5℃の割合で温度を30℃から400℃まで上昇させて20分間保

持し、30℃~230℃の時の値を測定して求めた。荷重を5gにし、引張モードで測定を行った。測定は、独自に設計した石英引張チャック(材質:石英、線膨張係数0.5ppm)を用いた。一般に使われているインコネル製のチャックは、それ自体の線膨張が高いことやサンプルの支持形態に不具合があり、100μmを超える厚いシートに適用すると線膨張係数が圧縮モードで測定した結果よりも大きめに出たり、測定ばらつきが大きくなる問題があった。したがって、石英引張チャックを独自に設計し、それを用いて線膨張係数を測定することにした。この引張チャックを用いることにより、圧縮モードで測定した場合とほぼ同様の値で測定できることを確認している。

b) 耐溶剤性

60℃のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液に試料を浸漬して60分間放置。試料を取り出した後、目視にて外観を観察した。完全に変形、変色を伴わず、侵食されないもののみ○、他は×とした

c) 貯蔵弾性率、tanδ

粘弾性測定装置 DMS-210 (製)を用い、周波数1Hzで測定した。30℃、250℃での貯蔵弾性率を求め、また、30℃~250℃における損失正接tanδの最大値と最小値を求め、その差の絶対値を損失正接tanδの変化量として求めた。

d) 500nmの光線透過率

分光光度計U3200(日立製作所製)で測定した。

e) リターデーション値

自動複屈折計KOBURA-21H(王子計測製)で測定した。

f) 基板の厚さ

マイクロメータにより、フィルム中央部(リターデーション測定点)を測定した。

g) 反り及びうねり

目視による外観から判断した。評価結果を表1、表2に示す。

【0058】

【表1】

表1

sample	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
基板の厚さ	μm	395	390	393	396	395	396
平均熱膨張係数	ppm	47	45	47	40	41	41
耐溶剤性	—	○	○	○	○	○	○
貯蔵弾性率(30°C)	Pa	5.7×10^9	6.0×10^9	5.7×10^9	6.1×10^9	7.7×10^9	7.8×10^9
貯蔵弾性率(250°C)	Pa	2.0×10^9	2.1×10^9	1.7×10^9	2.7×10^9	2.4×10^9	2.7×10^9
$\tan \delta$ 変化量	—	0.018	0.015	0.029	0.011	0.020	0.021
500nmの光線透過率	%	89	90	90	90	90	90
リターデーション値	nm	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
反り及びうねり	—	なし	なし	なし	なし	なし	なし
sample	単位	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
基板の厚さ	μm	395	390	396	396	395	397
平均熱膨張係数	ppm	47	45	40	44	40	33
耐溶剤性	—	○	○	○	○	○	○
貯蔵弾性率(30°C)	Pa	5.7×10^9	6.1×10^9	8.2×10^9	8.1×10^9	8.3×10^9	10.8×10^9
貯蔵弾性率(250°C)	Pa	2.1×10^9	2.2×10^9	2.8×10^9	2.2×10^9	2.8×10^9	3.6×10^9
$\tan \delta$ 変化量	—	0.015	0.014	0.010	0.013	0.028	0.029
500nmの光線透過率	%	90	90	90	90	90	90
リターデーション値	nm	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
反り及びうねり	—	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0059】

【表2】

sample	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
基板の厚さ	μm	390	395	390	395	396
平均熱膨張係数	ppm	48	71	49	71	71
耐溶剤性	—	○	○	○	○	○
貯蔵弾性率(30°C)	Pa	5.9×10^9	3.5×10^9	5.6×10^9	4.0×10^9	4.1×10^9
貯蔵弾性率(250°C)	Pa	1.8×10^9	8.1×10^8	1.9×10^9	8.2×10^8	6.9×10^8
$\tan \delta$ 変化量	—	0.04	0.05	0.04	0.05	0.10
500nmの光線透過率	%	10	90	10	90	90
リターデーション値	nm	測定不可	3以下	測定不可	3以下	3以下
反り及びうねり	—	有り	なし	有り	なし	なし

*うねりの発生や、割れかけの発生より測定できないものは測定不可とした

【0060】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、低熱膨張係数で透明性、耐熱性、耐溶剤性に優れるため、例えば、透明板、光学レンズ、光ディスク基板、液晶表示素子用プ

ラスチック基板、カラーフィルター用基板、有機EL表示素子用プラスチック基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子、光導波路、LED封止材等に好適に利用できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C 08 K 5/5419

C 08 K 5/5419

5 D 0 2 9

5/5425

5/5425

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

G 0 9 F 9/30

G 0 9 F 9/30

3 1 0

G 1 1 B 7/24

G 1 1 B 7/24

5 2 6 Q

5 3 1

5 3 1 Z

H 0 5 B 33/02

H 0 5 B 33/02

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB11 BA07 CA00
4F071 AA33 AB26 AC16 AD02 AD06
AE02 AE03 AF20 AF21 AF30
AG15 AH19 BA02 BB01 BB12
BC01 BC03
4J002 BG041 BG051 DJ016 EX017
EX038 FA086 GP00 GQ00
GQ05 GS02
4J100 AL66P BC08P BC12P CA01
CA03 DA22 DA61 DA62 JA32
JA33 JA36
5C094 AA15 AA31 DA06 EB02 FB01
FB02 FB15 JA01 JA08 JA11
JA20
5D029 KA15 KB14 KC04 KC07 KC09
KC14